

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-041619
(43)Date of publication of application : 10.02.1995

(51)Int.Cl. C08L 23/28
C08L 23/28
C08J 3/28
C08K 13/02
C08K 13/02
C08K 13/02
C08K 13/02
C08K 13/02
C08K 13/02
// (C08L 23/28
C08L 61:22)
(C08K 13/02
C08K 3:22
C08K 5:37
C08K 5:17
C08K 5:31
C08K 5:47)

(21)Application number : 06-018164

(71)Applicant : DAIISO CO LTD

(22)Date of filing : 15.02.1994

(72)Inventor : MISUMI KOZO
KADOMATSU SEIJI
WATABE JUNICHI

(54) PRODUCTION OF CHLORINATED POLYETHYLENE CROSSLINKED COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce the subject composition reduced in a foaming phenomenon on a crosslinking treatment, excellent in adhesivity to other rubbers, etc., and useful for fuel hoses, etc., by adding calcined lime, etc., to crosslinking components consisting mainly of a chlorinated PP and a specific chlorinated copolymer.

CONSTITUTION: A composition comprising (A) 100 pts.wt. of the mixture of (i) 5-95wt.% of a chlorinated PE and (ii) 95-5wt.% of a chlorinated copolymer having a chlorine content of 2-45wt.% and produced by chlorinating an ethylene- alkyl acrylate ester copolymer having an alkyl acrylate ester content of 1-20wt.%, (B) 0.1-5 pts.wt. of a mercaptotriazine compound, (C) a compound having a boiling point of \geq approximately 110° C, such as an amine (organic acid salt) or diarylguanidine in an amount of 0.5-3 moles per mole of the component B, (D) 1-30 pts.wt. of calcined lime, and (E) 0.1-2 pts.wt. of an organotin compound of formula: R₂SnY or R₃SnZ₂ (R is 1-20C alkyl; Y is O, 3-20C aliphatic dicarboxylic acid residue; Z is 1-20C aliphatic carboxylic acid residue) is crosslinked with microwaves to provide the objective crosslinked composition.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 30.03.1994

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2556285

[Date of registration] 05.09.1996

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

[decision of rejection]

[Date of extinction of right]

05.09.2002

Copyright (C), 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-41619

(43)公開日 平成7年(1995)2月10日

(51)Int.Cl.⁶
C 08 L 23/28
C 08 J 3/28
C 08 K 13/02

識別記号 LDA
LCR
CES
KEC
KEV

府内整理番号

9268-4F

F I

技術表示箇所

審査請求 有 発明の数1 OL (全11頁) 最終頁に統く

(21)出願番号 特願平6-18164
(62)分割の表示 特願昭62-186332の分割
(22)出願日 昭和62年(1987)7月24日

(71)出願人 000108993
ダイソーブル株式会社
大阪府大阪市西区江戸堀1丁目10番8号
(72)発明者 三隅 好三
大阪府泉南市幡代584-23
(72)発明者 門松 誠司
大阪府豊中市東豊中町6丁目8-47-306
(72)発明者 渡部 純一
兵庫県尼崎市元浜町2-81
(74)代理人 弁理士 門多 透

(54)【発明の名称】 塩素化ポリエチレン系架橋組成物の製法

(57)【要約】

【構成】 重量単位で (a) 塩素化ポリエチレン5~95%と、塩素化エチレン-アクリル酸アルキルエステル共重合体95~5%とよりなる混合物100部、(b) メルカブトリアジン類0.1~5部、(c) 沸点約110℃以上のアミン、その有機酸塩又はその付加物、ジアリールグアニジン、アニリンとアルデヒドとの結合生成物、1級又は2級アミンの2-ベンゾチアジルスルフェンアミドの少なくとも1種を(b)に対し0.5~3モル、(d) 生石灰1~30部、(e) 一般式R₂SnY又はR₂SnZ₂ (RはC₁~C₂₀のアルキル、Yは酸素又はC₁~C₂₀の脂肪族ジカルボン酸残基、ZはC₁~C₂₀の脂肪族カルボン酸残基)で表される有機錫化合物0.1~2部を含む組成物をマイクロ波架橋する。

【効果】 マイクロ波架橋時の発泡を大幅に抑制しスコーチを防止する。他種ゴムとの積層時に架橋接着性が改善される。

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 塩素化ポリエチレン5~95重量%とアクリル酸アルキルエステルの含量が1~20重量%であるエチレン-アルキルエステル共重合体を塩素化*

(b) メルカブトトリアジン類 0.1~5重量部

(c) 約110°C以上の沸点を有するアミン、該アミンの有機酸塩、もしくはその付加物、ジアリールグアニジン、アニリンとアルデヒドとの縮合生成物及び1級もしくは2級アミンの2-ベンゾチアジルスルフェンアミドから選ばれる1種又は2種以上の化合物を (b) 成分1モルに対し0.5~3モル

(d) 生石灰 1~30重量部

(e) 下記一般式で表わされる有機錫化合物 0.1~2重量部

R₁SnY又はR₂SnZ₂

(但しR₁はC₁~C₂₀のアルキル基、Yは酸素又はC₁~C₂₀の脂肪族ジカルボン酸残基、Z₂はC₁~C₂₀の脂肪族カルボン酸残基)を含む組成物をマイクロ波により架橋することを特徴とする塩素化ポリエチレン系架橋組成物の製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、他のゴムに対する接着性に優れた塩素化ポリエチレンと塩素化エチレン-アクリル酸アルキルエステル共重合体とを主体とする架橋組成物の製法に関する。

【0002】

【従来の技術】 塩素化ポリエチレンは十分に架橋されることにより、各種高分子材料の中でも特に優れた機械的特性、耐熱性、耐油性、耐薬品性、耐候性を有するポリマーとして知られ、中でもポリエチレンの融点付近の温度での塩素化工程を含む方法で製造された塩素化ポリエチレンは、エラストマー材料として注目されつつある材料である。近年、ゴム業界では、マイクロ波架橋(以下UHF架橋といふ)による連続架橋法が盛んに行われている。UHF架橋については例えば「架橋設備ハンドブック」(大成社(株)発行、昭和58年3月15日初版)第122~第134頁に記載がある。この架橋法は、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)、エチレン-プロピレンゴム(EPM)等についてはゴム業界では広く行われているが、塩素化ポリエチレンゴムについては未だ行われていない。さらに、近年ゴム業界においては、異なる特徴を有する2種のポリマーを架橋接着し、それぞれの特性を生かした積層体を製造する方法が盛んに行われてきている。我々は、上記の接着性を改善するため、塩素化ポリエチレンと塩素化エチレン-アクリル酸アルキルエステル共重合体との混合物を主体とする組成物について提案した(特願昭61-19037号)。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明者らは上記の塩素化ポリエチレンと塩素化エチレン-アクリル酸アルキルエステル共重合体との混合物を主体とする組成物について、UHF架橋を実際に行ったところ、架橋後のゴム

*して得られる塩素含量2~45重量%の塩素化共重合体

95~5重量%とよりなる混合物

100重量部

(b) メルカブトトリアジン類 0.1~5重量部

(c) 約110°C以上の沸点を有するアミン、該アミンの有機酸塩、もしくはその付加物、ジアリールグアニジン、アニリンとアルデヒドとの縮合生成物及び1級もしくは2級アミンの2-ベンゾチアジルスルフェンアミドから選ばれる1種又は2種以上の化合物を (b) 成分1モルに対し0.5~3モル

(d) 生石灰 1~30重量部

(e) 下記一般式で表わされる有機錫化合物 0.1~2重量部

R₁SnY又はR₂SnZ₂
(但しR₁はC₁~C₂₀のアルキル基、Yは酸素又はC₁~C₂₀の脂肪族ジカルボン酸残基、Z₂はC₁~C₂₀の脂肪族カルボン酸残基)を含む組成物をマイクロ波により架橋することを特徴とする塩素化ポリエチレン系架橋組成物の製法。

が発泡する現象、すなわち大小の気泡がゴム中に無数に生ずる現象があり、実用上使用し得ないことが判明した。したがって本発明の目的は他の物性の低下をもたらすことなく、上記の発泡現象を抑制し優れたUHF架橋性を有する塩素化ポリエチレンと塩素化エチレン-アクリル酸アルキルエステル共重合体との混合物を主体とする架橋用組成物を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは上記問題点を解決するために銳意検討を進めた結果、上記架橋用組成物に生石灰、又は生石灰と有機錫化合物とを配合することにより、UHF架橋時の発泡の問題を解決するとともに、優れた架橋物性を与えることを見出し、本発明を完成した。

【0005】 すなわち本発明は、(a) 塩素化ポリエチレン5~95重量%とアクリル酸アルキルエステルの含量が1~20重量%であるエチレン-アルキルエステル共重合体を塩素化して得られる塩素含量2~45重量%の塩素化共重合体95~5重量%とよりなる混合物100重量部、(b) メルカブトトリアジン類0.1~5重量部、(c) 約110°C以上の沸点を有するアミン、該アミンの有機酸塩、もしくはその付加物、ジアリールグアニジン、アニリンとアルデヒドとの縮合生成物及び1級もしくは2級アミンの2-ベンゾチアジルスルフェンアミドから選ばれる1種又は2種以上の化合物を (b) 成分1モルに対し0.5~3モル、(d) 生石灰1~30重量部、(e) 後述する有機錫化合物0.1~2重量部を含む組成物をマイクロ波により架橋することを特徴とする塩素化ポリエチレン系架橋組成物の製法である。

【0006】 本発明に用いられる(a)成分の塩素化ポリエチレンとしては任意の塩素含量、結晶度、分子量分布を有する塩素化ポリエチレンが対象となるが、特にメルトイインデックス0.01~1.00のポリエチレンを用いて塩素化した塩素含量20~50重量%の非晶質もしくは実質的に非晶質のものが本発明の効果を顕著に発揮できるので好ましい。

【0007】 本発明において塩素化ポリエチレンとブレンドされる塩素化エチレン-アクリル酸アルキルエステル共重合体(以下塩素化エチレン系共重合体と略称する

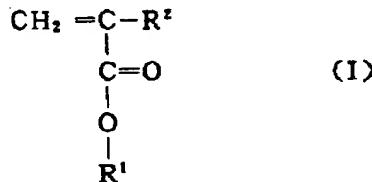
3

ことがある)は、エチレンとアクリル酸アルキルエステルもしくはメタクリル酸アルキルエステル(以下両者を(メタ)アクリル酸アルキルエステルといふ)を公知の方法によって重合させた共重合体を後塩素化したものという。共重合体中の(メタ)アクリル酸アルキルエステルの含有量は、通常共重合体中1重量%以上、好ましくは2~20重量%含むものが適当である。1重量%未満では、組成物として本発明の目的とする良好な接着性が得られ難い。共重合体の分子量は特に限定されないが、塩素化反応の容易性及び架橋物特性、特にエラストマー材料としての使用等を考慮するとメルトイソデックスが0.1~1.0の範囲のものが適当である。塩素化エチレン系共重合体の塩素含量は、共重合体の種類、分子量、組成等によって異なるが、通常2~4.5重量%、好ましくは1.0~4.0重量%の範囲にあるものが適当である。塩素含量が4.5重量%をこえるものは、最早ゴム弹性が消失し固くなつて加工性も損なわれるし、塩素化に長時間を要するなど好ましくない。また塩素含量が2重量%未満のものは、架橋の際の架橋点となる塩素原子が共重合体の分子鎖中に少なくて架橋が有効に起ららないため好ましくない。

【0008】本発明の塩素化エチレン系共重合体の原料の一つである(メタ)アクリル酸アルキルエステルは下記一般式(I)で表わされる。

【0009】

【化1】



上記一般式(I)において、R¹は炭素数1~5のアルキル基であり、R²は水素又はメチル基である。

【0010】一般式(I)で表わされる化合物の具体例としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸t-ブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸t-ブチル等が挙げられる。

【0011】エチレンと(メタ)アクリル酸アルキルエステルとの共重合体を塩素化する方法としては、塩素化エチレンの製造法に準じた方法が採用できる。即ち、従来から行われている溶液法、水性懸濁法のいずれも採用できる。しかし、溶液法は溶媒の回収に多大の経費が必要であるし、塩素化反応工程における反応液の粘性の問題もあって一般には水性懸濁法が好ましい。共重合体は通常粒状もしくはペレット状で入手されるが、これを常法により粉碎して粉末状にして用いる。

【0012】本発明における塩素化エチレンと塩素化エチレン系共重合体とのブレンド比率は、通常重量比

10

20

30

40

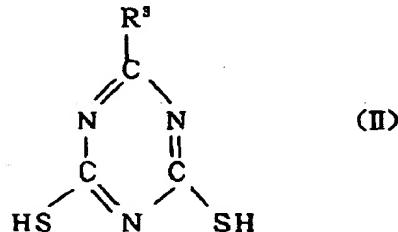
50

4

で9.5~5:5~9.5%の範囲がよい。塩素化エチレンの量が5重量%未満では、これ自体が保有する優れた性能を生かすことができず、また塩素化エチレン系共重合体の量が5重量%未満であると接着性に十分な結果が得られない。本発明に使用される(b)成分のメルカブトトリアジン類は下記の一般式(II)で表わされる。

【0013】

【化2】



(但しR³は、メルカブト基、アルコキシ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、シクロアルキルアミノ基、ジシクロアルキルアミノ基、アリールアミノ基からなる群より選ばれる。)

【0014】上記一般式(II)の具体例としては、1,3,5-トリチオシアヌル酸、1-メトシキ-3,5-ジメルカブトトリアジン、1-ヘキシルアミノ-3,5-ジメルカブトトリアジン、1-ジエチルアミノ-3,5-ジメルカブトトリアジン、1-ジブチルアミノ-3,5-ジメルカブトトリアジン、1-シクロヘキシルアミノ-3,5-ジメルカブトトリアジン、1-フェニルアミノ-3,5-ジメルカブトトリアジン等をあげることができる。

【0015】本発明に使用される(c)成分の塩基性アミン化合物すなわち約110°C以上の沸点を有するアミンとしては特に炭素数5~20の脂肪族または環式脂肪族第1、第2もしくは第3アミンであつてpK値約4.5以下のものがよい。このようなアミンの代表的な例としては、n-ヘキシルアミン、オクチルアミン、ジブチルアミン、トリブチルアミン、トリオクチルアミン、ジ(2-エチルヘキシル)アミン、ジシクロヘキシルアミン、ヘキサメチレンジアミンなどがある。

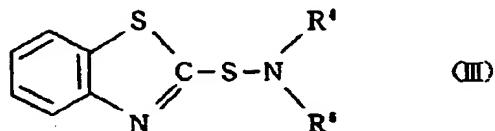
【0016】また、アミンの有機酸塩もしくは付加物としてはpK値が約4.5以下のアミンとpK値が約2.0以上の有機酸との塩もしくは付加物がよい。このようなアミンの有機酸塩の代表的な例としては、n-ブチルアミン酢酸塩、ジブチルアミンオレイン酸塩、ヘキサメチレンジアミンカルバミン酸塩、2-メルカブトベンゾチアゾールのジシクロヘキシルアミン塩などがある。また塩基性アミン化合物におけるジアリールグアニジンの例としては、ジフェニルグアニジン、ジトリルグアニジンなどがある。また、アニリンとアルデヒドの縮合生成物としては、アニリンと少なくとも1種の炭素数1~7のアルデヒドとの縮合生成物が好ましい。具体例として

5

は、アニリンとブチルアルデヒドの縮合物、アニリンとヘプタアルデヒドの縮合物、アニリンとアセトアルデヒドおよびブチルアルデヒドの縮合物などがある。また1級もしくは2級アミンの2-ベンゾチアジルスルフェンアミドは次の一般式(III)で示されるものである。

【0017】

【化3】



(但しR'、R''は同一でも異なっていてもよく、水素、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基より選ばれる炭素数1～12であり、かつヘテロ原子を含む置換基を有しない基であり、またR'、R''が共に水素であることはない)

【0018】上記スルフェンアミドを形成する1級または2級アミンとしては約1.5以下のpK値を有するものがよく、具体例としてはシクロヘキシルアミン、ブチルアミン類、ジエチルアミン類、ジブロビルアミン類、ジブチルアミン類、ジヘキシルアミン類、ジオクチルアミン類、ジラウリルアミン類、ジシクロヘキシルアミン、ビペリジン、ビペリコン、モルホリン、ビペラジンなどがある。

【0019】本発明に使用される(d)成分の生石灰は化学式CaOで示され、ゴム中における生石灰の分散上、また架橋物性上微細に粉碎したものが好ましい。さらに分散性を改善するためにゴム可塑剤を予め混合したものも用いられる。この様な目的で使用される生石灰としては近江化学(株)社の商品名「CML #21」等が市*
R: SnY又はR: SnZ:

(但しRはC₁～C₂₀のアルキル基、Yは酸素又はC₃～C₂₀の脂肪族ジカルボン酸残基、ZはC₁～C₂₀の脂肪族カルボン酸残基)

具体的にはマレイン酸ジ-n-ブチル錫、マレイン酸ジ-n-オクチル錫、コハク酸ジ-n-ブチル錫、酸化ジ-n-ブチル錫等が挙げられる。このような有機錫化合物はポリ塩化ビニール等の安定剤として知られているが、架橋組成物に対しては未だ検討されたことはない。すなわち架橋組成物には、早期架橋を防止するためのスコーチ防止剤の添加が極めて有用であるが、本発明のようなUHF架橋を行う場合は、通常の架橋の際には考えられなかつたような高温度にさらされるので公知のスコーチ防止剤、例えば無水フタル酸等の有機酸、N-(シクロヘキシルチオ)-フタルイミド等は熱安定性に乏しく、スコーチ防止剤としての効果がない。本発明者らは種々のポリ塩化ビニール安定剤が熱安定性の点で良好であるので種々検討を重ねた結果、上記有機錫化合物のみがスコーチ防止効果を有し、組成物の加工安定性が増す

6

*販されている。生石灰はUHF架橋時の発泡を防止するほか、架橋の際の受酸剤としての作用をも有するが、通常他の受酸剤となる金属化合物を併用するのが有利である。

【0020】この様な受酸剤は架橋物の安定性及び適切な架橋速度を与えるものであり、具体的には周期律表第II族金属の酸化物(CaOを除く)、水酸化物、カルボン酸塩、ケイ酸塩、炭酸塩、亜磷酸塩、ホウ酸塩、周期律表第IVA族金属の酸化物、塩基性亜磷酸塩、塩基性炭酸塩、塩基性カルボン酸塩、塩基性亜硫酸塩、三塩基性硫酸塩などが挙げられる。具体例としては、マグネシア、水酸化マグネシウム、水酸化バリウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、消石灰、炭酸カルシウム、ケイ酸カルシウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、フタル酸カルシウム、亜磷酸マグネシウム、亜磷酸カルシウム、亜鉛華、酸化錫、リサイジ、鉛丹、鉛白、二塩基性フタル酸鉛、二塩基性炭酸鉛、ステアリン酸錫、塩基性亜磷酸鉛、塩基性亜磷酸錫、塩基性亜硫酸鉛、三塩基性硫酸鉛などを挙げることができる。

【0021】上記各成分の配合量は(a)塩素化ポリエチレンと塩素化チレン系共重合体との合計100重量部に対し、(b)成分は0.1～5重量部、好ましくは0.5～3重量部、(c)成分は(b)成分1モルに対し0.5～3モル、(d)成分は1～30重量部である。(d)成分が1重量部未満であると発泡を抑制することができず、30重量部より多ければ架橋後の物性の低下をもたらす。(d)成分と併用される受酸剤となる金属化合物は0.5～20重量部の範囲が適当である。

【0022】本発明に使用される有機錫化合物(c)とは次の一般式(IV)で示されるものである。

(IV)

とともに、UHF架橋時の発泡をも抑制する作用のあることを見出したものである。

【0023】本発明における有機錫化合物(e)の配合量は塩素化ポリエチレン100重量部に対し0.1～2重量部であり、0.1重量部未満ではスコーチ防止効果、熱安定性の向上及び発泡防止の効果はなく、2重量部をこえると架橋速度が大幅に遅くなるので好ましくない。

【0024】本発明に使用される組成物には、当該技術分野において通常行われているような各種の配合剤、例えば充填剤、補強剤、可塑剤、安定剤、老化防止剤、滑剤、粘性試与剤、顔料、難燃剤などを添加することは自由である。

【0025】本発明に使用される組成物の混合方法としては、予めポリマー成分を混合しておき、これに架橋系成分を混入すればよい。混合機としてはヘンシエルミキサー、オーブンロール、ニーダー、パンパリミキサー等の通常のものが使用できる。このような混合を行うに際

し塩素化ポリエチレンと塩素化エチレン系共重合体との混合物にメルカブトトリアジン類及び生石灰以外の各成分を150~220℃で混合し、その後メルカブトトリアジン類及び生石灰を150℃以下、好ましくは120~50℃で混合するのが好ましい。上記第1段目の混合を150℃より低い温度で行うと、発泡が大きくなり易くその原因は明らかではないが組成物中の水分が揮散するためと思われる。また220℃より高い混合温度では、ポリマー成分の熱分解を起すおそれがある。

【0026】本発明に使用される組成物は特に他種ゴム、例えばアクリルニトリルブタジエンゴムやエピクロルヒドリンゴムの如き他の優れた特性を持つポリマーをUHF架橋接着して両面の特性がそれぞれ異なる積層体を製造するのに非常に適しており、積層体の界面は非常に強固に接着される。この様な積層体を製造するためのアクリルニトリルブタジエンゴムの組成物としては「合成ゴム加工技術全書⑤ニトリルゴム」(大成社(株)昭和51年10月30日初版)第117~120頁に記載がある。UHF架橋積層体の製法は前記「架橋設備ハンドブック」第122~第134頁に記載されている架橋法を用いることができる。

【0027】

【実施例】以下実施例、参考例、比較例を示すが例中組成の部、%は何れも重量基準である。

実施例、参考例、比較例

(塩素化エチレン系共重合体の製造)

塩素化エチレン系共重合体A

メルトインデックス6.5、アクリル酸エチル含有量18重量%のエチレンーアクリル酸エチル共重合体粉末5kgを容積1001のグラスライニング加圧型反応器に水701、温潤剤、分散剤と共に入れ、攪拌しながら80℃に昇温させた後、塩素ガスを導入しゲージ圧3kg/cm²、80℃で5時間塩素化反応を行った。反応後、塩素化物を水洗及び乾燥し塩素含量30%の塩素化エチレンーアクリル酸エチル共重合体6.9kgを得た。

塩素化エチレン系共重合体B

塩素化反応条件のうち反応時間を2.5時間とした以外

エピクロルヒドリンゴムシート	部
エピクロルヒドリンゴム ^①	100
HAFカーボン	40
酸化マグネシウム	5
トリチオシアヌル酸	0.8
ジフェニルグアニジン	0.6
生石灰	3
アクリルニトリルブタジエンゴムシート	部
アクリルニトリルブタジエンゴム ^②	100
HAFカーボン	40
亜鉛華	5
N-シクロヘキシル-2ベンゾチアジルスルフェンアミド	2

は塩素化エチレン系共重合体Aの製法と同様にして塩素含量13%の塩素化エチレンーアクリル酸エチル共重合体5.5kgを得た。

塩素化エチレン系共重合体C

メルトインデックス0.7、アクリル酸エチル含有量3.5重量%のエチレンーアクリル酸エチル共重合体粉末を用い、塩素化反応条件のうち反応時間を8時間とした以外は塩素化エチレン系共重合体Aの製法と同様にして塩素含量42%の塩素化エチレンーアクリル酸エチル共重合体7.8kgを得た。

【0028】(架橋組成物の製造)第1表に示す各組成物のうち、ポリマー成分をニーダーで予め混合した後、他の成分を添加混合し、混合終了時に組成物が190℃になる様にニーダーのジャケット温度を調整し、次いで70℃のロールでメルカブトトリアジン(OF-100)及び生石灰(CML #21)を10分間混練して厚さ2mmのシート状とした。

【0029】なお組成物中の塩素化ポリエチレンはメルトインデックス0.8の高密度ポリエチレンを水性懸濁下に高温塩素化して製造された塩素含有量40%のゴム状ポリマーである。上記のシートを内径4.5mmペント式押出機で内径8mm、外径14mmのチューブに毎分3mの速度で押し出し、直ちにペント式押出機に接続されている、周波数2450MHzを有し加熱部長さが1mであるUHF加熱実験装置でUHF出力50kWで加熱し、チューブ温度を190℃に上昇後、直ちに220℃のギャオーブンに5分間入れて架橋加熱を行った。

【0030】発泡倍率は次のように測定した。すなわち上記シート及びUHF架橋後のチューブを約2cm×2cm角に切って、比重を測定し、下記の式により発泡倍率を計算した。

$$\text{発泡倍率} (\%) = (1 - \text{UHF架橋後チューブ比重} / \text{シート比重}) \times 100$$

【0031】また発泡倍率5%以下の架橋物についてJISK-6301に従って引張試験及び硬度測定を行った。別に下記配合のエピクロルヒドリンゴム及びアクリルニトリルブタジエンゴムを上記同様にそれぞれ混練して厚さ2mmのゴムシートを得た。

部	
100	
40	
5	
0.8	
0.6	
3	
部	
100	
40	
5	
2	

9

テトラメチルチウラムジスルフイド
硫黄
生石灰 *3

10

1. 5
0. 5
10

* 1 : 「エピクロマーC」 (ダイソー社製商品名)

* 2 : 「N230S」 (日本合成ゴム社製)

* 3 : CML # 21 (近江化学社製)

【0032】前記ペント式押出機を2台をクロルベッドダイで連結し、本組成物よりなるゴムシートを外層として、上記エピクロルヒドリンゴムシート又はアクリルニトリルブタジエンゴムシートを内層として二層押出しを*10

*行い、内径8mm、外径18mm (内層ゴム材の厚み3mm、外層ゴム材の厚み2mm) の2層のゴムチューブとしたほかは前記と同じくUHF架橋を行った。得られた積層体の層間接着性をJISK-6301の剥離試験に準じて測定し、その結果を第1表に併記した。

【0033】

【表1】

第1表 (組成は部単位)

	参考例1	比較例1	参考例2	比較例2
塩素化ポリエチレン	10	10	50	50
塩素化エチレン系共重合体A	90	90	50	50
〃 B				
〃 C				
〃 D				
カーボンブラック *1	80	80	80	80
可塑剤 *2	30	30	30	30
水酸化カルシウム	1	1	1	1
ジシクロヘキシルアミンの2-メルカブトベンゾチアゾール塩	2	2	2	2
トリチオシアヌル酸	1	1	1	1
生石灰 *3	10	0	10	0
引張り試験				
100%モジュラス (kg/cm ²)	16		19	
300%モジュラス (kg/cm ²)	43	/	68	/
抗張力 (kg/cm ²)	110	/	119	/
破断時伸び (%)	400	/	410	/
硬度 (JISA)	62	/	64	/
接着強度 (kg/25mm)				
対エピクロルヒドリンゴム	10.6*	/	12.2*	/
対アクリルニトリルブタジエンゴム	11.6*	/	12.0*	/
発泡倍率 (%)	3	180	2	175

*.....ゴム破断を生じたことを示す。

* 1 ... タマール (商品名)

* 2 ... モノサイザ-W700 (商品名)

* 3 ... CML # 21 (商品名 近江化学社製)

11

12

第 1 表(つづき)

	参考例3	比較例3	参考例4	比較例4
塩素化ポリエチレン	90	90	50	50
塩素化エチレン系共重合体A	10	10	50	50
" B				
" C				
" D				
カーボンブラック ^①	80	80	80	80
可塑剤 ^②	30	30	30	30
水酸化カルシウム	1	1	1	1
ジシクロヘキシルアミンの2-メルカ	2	2	2	2
ブトベンゾチアゾール塩				
トリチオシアヌル酸	1	1	1	1
生石灰 ^③	10	0	10	0
引張り試験				
100%モジュラス (kg/cm ²)	26		14	
300%モジュラス (kg/cm ²)	84		39	
抗張力 (kg/cm ²)	131		115	
破断伸び (%)	450		460	
硬度 (J I S A)	68		63	
接着強度 (kg/25mm)				
対エピクロルヒドリンゴム	12.5 ^④		11.0 ^④	
対アクリルニトリルブタジエンゴム	11.8 ^④		10.8 ^④	
発泡倍率 (%)	2	130	2	145

【0035】

【表3】

第 1 表(つづき)

	参考例5	比較例5	参考例6	比較例6
塩素化ポリエチレン	50	50	50	50
塩素化エチレン系共重合体A				
" B				
" C	50	50	50	50
" D				
カーボンブラック ^{※1}	80	80	80	80
可塑剤 ^{※2}	30	30	30	30
水酸化カルシウム	1	1	1	1
ジシクロヘキシルアミンの2-メルカ トベンゾチアゾール塩	2	2	2	2
トリチオシアヌル酸	1	1	1	1
生石灰 ^{※3}	10	0	10	0
引張り試験				
100%モジュラス (kg/cm ²)	29		21	
300%モジュラス (kg/cm ²)	93	/	60	/
抗張力 (kg/cm ²)	131		113	
破断時伸び (%)	400	/	450	/
硬度 (JIS A)	66		67	
接着強度 (kg/25mm)				
対エピクロルヒドリンゴム	13.0*	/	9.1*	/
対アクリルニトリルブタジエンゴム	12.8*	/	11.2*	/
発泡倍率 (%)	2	160	2	110

【0036】

【表4】

第 1 表 (つづき)

	比較例7	比較例8
塩素化ポリエチレン	100	100
塩素化エチレン系共重合体A		
" B		
" C		
" D		
カーボンブラック ^{※1}	80	80
可塑剤 ^{※2}	30	30
水酸化カルシウム	1	1
ジシクロヘキシルアミンの2-メルカ トペンソチアゾール塩	2	2
トリチオシアヌル酸	1	1
生石灰 ^{※3}	10	0
引張り試験		
100%モジュラス (kg/cm ²)	28	
300%モジュラス (kg/cm ²)	96	
抗張力 (kg/cm ²)	151	
破断伸び (%)	470	
硬 度 (J I S A)	69	
接着強度 (kg/25mm)		
対エピクロルヒドリンゴム	6.1	
対アクリルニトリルブタジエンゴム	5.8	
発泡倍率 (%)	2	120

【0037】第1表によれば、塩素化ポリエチレンと塩素化エチレン共重合体ブレンドポリマーにおいて、生石灰の添加が物性、他のゴムとの接着強度を低下させることがなく、発泡倍率を下げていることが判る。

【0038】次に有機錫化合物を配合してUHF架橋を 40

行った実施例を第2表に示し、これを配合しない例を参考例として対比した。

【0039】

【表5】

第2表(組成は部単位)

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	参考例7
塩素化ポリエチレン	10	90	10	90	90
塩素化エチレン共重合体A	90	10	90	10	10
カーボンブラック ^{*1}	80	80	80	80	80
可塑剤 ^{*2}	30	30	30	30	30
水酸化カルシウム	1	1	1	1	1
ジシクロヘキシルアミンの2-メルカプトベンゾチアゾール塩	2	2	2	2	2
トリチオシアヌル酸	1	1	1	1	1
生石灰 ^{*3}	10	10	10	10	10
マレイン酸ジ-n-ブチル錫	1	1	1	1	
マレイン酸ジ-n-オクチル錫					
ジラウリン酸ジ-n-ブチル錫				1	
ムニースコーチローター					
at 125°C t _s (分)	11.6	15.1	12.0	15.5	7.5
発泡倍率(%)	0	0	0	0	2

*1…旭サーマル(商品名)

*2…モノサイザ-W700(商品名)

*3…CML #21(商品名、近江化学社製)

【0040】第2表により有機錫化合物の添加がスコーチ防止及び発泡性の低下に有効なことが判る。

【0041】

【発明の効果】本発明の架橋用組成物は、塩素化ポリエチレンと塩素化エチレン-アクリル酸アルキルエスチル共重合体との混合物を主体とする架橋用成分に適量の生石灰を配合することにより、UHF架橋時における発泡現象を大幅に抑制することが可能となり、さらに有機錫化合物を配合することによりスコーチを防止し得る。す

なわちUHF架橋を行うことにより優れた架橋物性と高度な連続生産性を得ることができ、特に他種ゴムと積層させる場合に大幅に改善された架橋接着性が得られる。従って両面ポリマーの特性を生かし得る積層体として利用価値が大きく、特にエピクロルヒドリンゴムやアクリルニトリルゴム等に対しては著しく接着性に優れるので耐油性、耐オゾン性、耐熱性等の要求される分野、例えばエンジン部分の燃料ホース等の用途に有効に利用することができる。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁶

C 08 K 13/02

識別記号

府内整理番号

F I

技術表示箇所

K E Z

K F E

K F J

//(C 08 L 23/28

61:22)

(C 08 K 13/02

3:22

5:37
5:17
5:31
5:47)